

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-060136

(43)Date of publication of application : 03.03.1998

(51)Int.Cl.

C08J 5/18
B29C 47/00
B29C 55/02
B29C 61/06
C08G 63/06
// B29K 67:00
B29L 7:00

(21)Application number : 09-105160

(71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 08.04.1997

(72)Inventor : KAWAKAMI MICHITOMO
SATO NOBUO
HOSHINO MITSURU
KAYAMA TOSHITAKA
SHIINKI YOSHIYA

(30)Priority

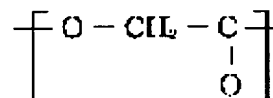
Priority number : 08134217 Priority date : 30.04.1996 Priority country : JP

(54) POLYGLYCOLIC ACID ORIENTED FILM AND PROCESS FOR PREPARATING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyglycolic acid oriented film which has excellent barrier properties, heat resistance, and heat shrinking resistance and in addition possesses satisfactory mechanical strength.

SOLUTION: This polyglycolic acid alignment film comprises a thermoplastic resin material contg. a polyglycolic acid comprising repeating units represented by formula (1), the polyglycolic acid having (a) a melt viscosity η_0 of 500 to 100,000Pa.s as measured at a temp. of m.p. $T_m+20^\circ\text{C}$ and a shear rate of 100/sec, (b) an m.p. T_m of 150°C or above, (c) a melt enthalpy ΔH_m of not less than 20J/g, and (d) a density of a nonoriented crystallization product of not less than 1.50g/cm³, the tensile strength of the film being not less than 150MPa.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.09.2003

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-60136

(43)公開日 平成10年(1998) 3月3日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	CFD		C 0 8 J 5/18	CFD
B 2 9 C 47/00			B 2 9 C 47/00	
55/02			55/02	
61/06			61/06	
C 0 8 G 63/06			C 0 8 G 63/06	
審査請求 未請求 請求項の数16 F D (全 16 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平9-105160	(71)出願人	000001100 呉羽化学工業株式会社 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号
(22)出願日	平成9年(1997)4月8日	(72)発明者	川上 進盟 福島県いわき市植田町根小屋25-13
(31)優先権主張番号	特願平8-134217	(72)発明者	佐藤 宜夫 福島県いわき市岩間町上山80
(32)優先日	平8(1996)4月30日	(72)発明者	星野 満 福島県いわき市錦町中央3-5-9
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(72)発明者	香山 俊孝 福島県いわき市中岡町4-2-12
		(72)発明者	椎木 善彌 千葉県習志野市鷺沼台1-8-37
		(74)代理人	弁理士 西川 繁明

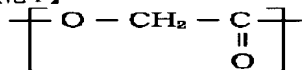
(54)【発明の名称】 ポリグリコール酸配向フィルム及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 バリヤー性、耐熱性、耐熱収縮性に優れ、しかも十分な機械的強度を有するポリグリコール酸配向フィルムを提供する。

【解決手段】 下記式(1)

【化1】

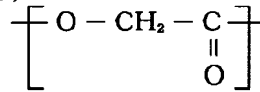


(1)

で表される繰り返し単位を含有し、(a)溶融粘度 η^* 〔温度(融点 $T_m+20^\circ\text{C}$)、剪断速度 $100/\text{秒}$ で測定〕が $500\sim 100,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、(b)融点 T_m が 150°C 以上、(c)溶融エンタルピー ΔH_m が 20J/g 以上、及び(d)無配向結晶化物の密度が 1.50g/cm^3 以上であるポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料から形成された引張強度が 150MPa 以上のポリグリコール酸配向フィルム、及び該配向フィルムの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式 (1)



で表される繰り返し単位を含有し、(a) 溶融粘度 η^* [温度 (融点 $T_m + 20^\circ\text{C}$)、剪断速度 $100/\text{秒}$ で測定] が $500 \sim 100,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、(b) 融点 T_m が 150°C 以上、(c) 溶融エンタルピー ΔH_m が 20 J/g 以上、及び (d) 無配向結晶化物の密度が 1.50 g/cm^3 以上であるポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料から形成された引張強度が 150 MPa 以上のポリグリコール酸配向フィルム。

【請求項 2】 前記熱可塑性樹脂材料を $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の温度範囲で溶融押し出し、急冷してなるシート状物もしくはチューブ状物を、ガラス転移温度 $T_g \sim$ 結晶化温度 T_c の温度範囲で、少なくとも一軸方向に 1 倍超過 20 倍以下の延伸倍率で延伸した一軸配向または二軸配向フィルムである請求項 1 記載の配向フィルム。

【請求項 3】 酸素透過度 (温度 23°C 、相対湿度 80% で測定; 厚み $25 \mu\text{m}$ に換算) が $50 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である請求項 1 または 2 記載の配向フィルム。

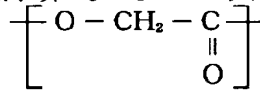
【請求項 4】 炭酸ガス透過度 (温度 23°C 、相対湿度 80% で測定; 厚み $25 \mu\text{m}$ に換算) が $300 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の配向フィルム。

【請求項 5】 透湿度 (温度 40°C 、相対湿度 90% で測定; 厚み $25 \mu\text{m}$ に換算) が $100 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の配向フィルム。

【請求項 6】 土中崩壊性である請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の配向フィルム。

【請求項 7】 引張弾性率が 4.0 GPa 以上である請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の配向フィルム。

【請求項 8】 熱収縮率 (温度 130°C 、10 分間で測定) が 30% 以下である請求項 1 ないし 7 のいずれか 1



で表される繰り返し単位を含有し、(a) 溶融粘度 η^* [温度 (融点 $T_m + 20^\circ\text{C}$)、剪断速度 $100/\text{秒}$ で測定] が $500 \sim 100,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、(b) 融点 T_m が 150°C 以上、(c) 溶融エンタルピー ΔH_m が 20 J/g 以上、及び (d) 無配向結晶化物の密度が 1.50 g/cm^3 以上であるポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の温度範囲で、 T ダイからシート状に溶融押し出し、直ちに結晶化温度 T_c

【化 1】

(1)

項に記載の配向フィルム。

【請求項 9】 熱固定されていない熱収縮性フィルムである請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の配向フィルム。

【請求項 10】 前記熱可塑性樹脂材料が、ポリグリコール酸単独、またはポリグリコール酸と、無機フィラー、他の熱可塑性樹脂、及び可塑剤からなる群より選ばれる少なくとも一種との組成物である請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の配向フィルム。

【請求項 11】 ポリグリコール酸が、グリコリドの単独開環重合体、あるいはグリコリド 70 重量%以上 100 重量%未満と、シュウ酸エチレン、ラクチド、ラクトン類、トリメチレンカーボネート、及び $1,3$ -ジオキサンからなる群より選ばれる少なくとも一種の環状モノマー 0 重量%超過 30 重量%未満との開環共重合体である請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の配向フィルム。

【請求項 12】 ポリグリコール酸配向フィルムが、ポリグリコール酸 100 重量部に対して無機物粉末 $0.01 \sim 5$ 重量部を含有する熱可塑性樹脂材料から形成され、フィルム同士の動摩擦係数が 23°C で 0.35 以下の易滑性フィルムである請求項 1 ないし 11 のいずれか 1 項に記載の配向フィルム。

【請求項 13】 ポリグリコール酸配向フィルムが、ポリグリコール酸 100 重量部に対して無機物粉末 $0.5 \sim 100$ 重量部を含有する熱可塑性樹脂材料から形成された未延伸フィルムを面積倍率で 3 倍以上となるように延伸して成る印刷性に優れたフィルムである請求項 1 ないし 11 のいずれか 1 項に記載の配向フィルム。

【請求項 14】 下記式 (1)

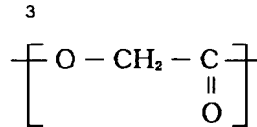
【化 2】

(1)

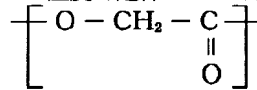
以下に急冷し、次いで、ガラス転移温度 $T_g \sim T_c$ の温度範囲で延伸ロールを通過させて、一軸方向に 1 倍超過 20 倍以下の延伸倍率で延伸し、さらに、必要に応じて、 $T_c \sim (T_m + 10^\circ\text{C})$ の温度範囲で 1 秒間ないし 3 時間、定長下または緊張下で熱固定することの特徴とするポリグリコール酸配向フィルムの製造方法。

【請求項 15】 下記式 (1)

【化 3】



で表される繰り返し単位を含有し、(a) 溶融粘度 η' [温度 (融点 $T_m + 20^\circ\text{C}$)、剪断速度 $100/\text{秒}$ で測定] が $500 \sim 100,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、(b) 融点 T_m が 150°C 以上、(c) 溶融エンタルピー ΔH_m が 20 J/g 以上、及び (d) 無配向結晶化物の密度が 1.50 g/cm^3 以上であるポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の温度範囲で、 T ダイからシート状に溶融押出し、直ちに T_{ci} 以下に急冷し、次いで、 $T_g \sim T_{ci}$ の温度で延伸ロールを通し



で表される繰り返し単位を含有し、(a) 溶融粘度 η' [温度 (融点 $T_m + 20^\circ\text{C}$)、剪断速度 $100/\text{秒}$ で測定] が $500 \sim 100,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、(b) 融点 T_m が 150°C 以上、(c) 溶融エンタルピー ΔH_m が 20 J/g 以上、及び (d) 無配向結晶化物の密度が 1.50 g/cm^3 以上であるポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の温度範囲で、インフレーション用リングダイからチューブ状に溶融押出し、直ちに T_{ci} 以下に急冷し、ブロー比が 1 倍超過 10 倍以下になるようにインフレートし、かつ、引取速度 $0.5 \sim 100 \text{ m/分}$ で、縦方向に 1 倍超過 10 倍以下の延伸倍率になるようにニップロールを介して引き取り、さらに、必要に応じて、 $T_{ci} \sim (T_m + 10^\circ\text{C})$ の温度で 1 秒 \sim 3 時間、定長下または緊張下で熱固定することを特徴とするポリグリコール酸配向フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料から形成された配向フィルムに関し、さらに詳しくは、土中崩壊性、バリアー性、耐熱性、耐熱収縮性に優れ、実用性のある強度を有するポリグリコール酸配向フィルム、及びその製造方法に関する。本発明のポリグリコール酸配向フィルムは、例えば、包装材料、キャリヤバック、ゴミ袋などとして広範な分野で使用することができる。

【0002】

【従来の技術】近年、プラスチック廃棄物の増大が大きな社会問題になっている。従来、高分子材料の多くは、高性能と長期安定性を目的に開発され、生産されてきたので、自然環境の中では容易に分解されない。したがって、不要となった大量のプラスチック廃棄物をどのように処分し、管理するかが世界的規模で社会問題となっている。これらのプラスチック廃棄物の中には、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂、ナ

(1)

て縦方向に 1 倍超過 10 倍以下の延伸倍率で延伸し、次いで、 $T_g \sim T_{ci}$ の温度で横方向に 1 倍超過 10 倍以下の延伸倍率で延伸し、さらに、必要に応じて、 $T_{ci} \sim (T_m + 10^\circ\text{C})$ の温度範囲で 1 秒間ないし 3 時間、定長下または緊張下で熱固定することを特徴とするポリグリコール酸配向フィルムの製造方法。

【請求項 16】 下記式 (1)

【化 4】

(1)

イロンなどのポリアミド系樹脂、ポリ塩化ビニリデンなどの塩素含有樹脂等の各種合成樹脂から形成されたバリアー性フィルム、包装用フィルム、キャリヤバック、ゴミ袋、ラップフィルム等のフィルム、及びこれらのフィルムからなる袋類、容器などが含まれている。このような状況の下で、自然の中の微生物によって分解される生分解性高分子が、環境に負荷を与えない高分子材料として注目を集めている。生分解性は、例えば、土壌中での崩壊性 (土中崩壊性) 試験によって評価することができる。しかしながら、プラスチックフィルムには、バリアー性 (酸素ガスバリアー性、炭酸ガスバリアー性、または水蒸気バリアー性)、機械的特性、熱的特性、溶融加工性、経済性などが要求されるため、これらの要求を十分に満足し、かつ、生分解性を示すプラスチックフィルムは、いまだ得られていない。

【0003】従来の生分解性プラスチックフィルムの中で、例えば、でん粉をベースにしたフィルムは、バリアー性、機械特性、耐熱性の点で不満足であり、しかも溶融加工が難しく、加工コストが高くなるという問題がある。セルロースをベースにしたフィルムは、バリアー性、機械的強度の点で不満足であり、しかも溶融加工が難しく、加工コストが高くなるという問題がある。微生物産生ポリエステルをベースにしたフィルムは、バリアー性、機械的強度の点で不満足であり、特にコストが高いという大きな問題がある。ポリこはく酸エステルなどの合成物型ポリエステルをベースとしたフィルム (特開平 7-173271 号公報) は、バリアー性、強度、耐熱性の点で不満足であり、しかも原料のこはく酸やブタンジオールが相当高価であるという問題がある。半合成物型ポリエステルであるポリ乳酸をベースとしたフィルム (特開平 7-257660 号公報) は、透湿度が $120 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以上と大きく、バリアー性や機械的特性が不十分である。また、原料として使用する光学活性体の L-乳酸には、高純度が要求されるため、発酵というバイオプロセスにより製造しなければならず、低コ

スト化には限界がある。さらに、ポリ乳酸は、ガラス転移温度 T_g が高いため、通常のコンポスト化条件ではコンポスト化が難しいという問題点もある。

【0004】合成ポリエステルフィルムであるポリグリコール酸をベースにしたフィルムとしては、Higginsら（米国特許第2,676,945号）が、1954年に、グリコリドの開環重合物ではなく、グリコール酸を直接重縮合したポリマーを用いて、厚み3ミルの非晶フィルムと、これを延伸した2軸延伸フィルムを開示している。しかし、このグリコール酸の重縮合法は、グリコール酸を200℃以上の高温で約40時間もの長時間加熱重縮合させるものであり、分解反応などの副反応を伴い易い。したがって、この方法では、実用性のある高分子量を持ったものは得られ難い。米国特許第2,676,945号の実施例中に、ポリマーの溶融粘度が約2,000ポイズ（245℃）と記載されているが、この溶融粘度値は、剪断速度がほぼ0の場合に相当する値である。この溶融粘度値を剪断速度100/秒の値に換算すると、20ポイズ（245℃）程度の極めて小さな値になる。しかも、このポリマーは、副反応による不安定な構造を含有している可能性が高い。したがって、このような直接重縮合法によって得られたポリマーから調製された延伸フィルムは、機械的強度が極めて貧弱であり、実用的には不満足であるという問題点があった。

【0005】Gildingら〔POLYMER, 20, 1459（1979）〕が、グリコール酸コポリマーの20%溶液からキャスト法により厚み250 μ mのフィルム（グリコリド/ラクチド=90/10、70/30、50/50等）を作製したことを報告している。しかしながら、この方法では、溶媒を揮発させる際に粗大球晶を生成し易く、また、延伸したフィルムでもないもので、実用上機械的強度が不満足なものである。特開平6-256480号公報及び特開平6-256481号公報には、粘度平均分子量28万または25万のポリグリコール酸を原料とし、これを280℃で溶融押出し、キャストして未延伸シートとした後、160℃で縦方向に3倍及び横方向に4倍または3倍に延伸して二軸延伸フィルムを得たことが開示されている（各実施例3）。しかし、ポリグリコール酸は、約255℃を超える温度では熱分解し易くなり、280℃という高温では、実際には殆ど熱分解してしまうため、満足な未延伸シートを得ることはできない。当然のことながら、そのような未延伸シートを二軸延伸しても、十分な強度を有する二軸配向フィルムを得ることは、殆ど不可能である。さらに、ポリグリコール酸の非晶シートは、結晶化温度 T_c （約80℃前後）超過の温度下では結晶化してしまうため、特に160℃という高温では高度に結晶化してしまうため、そのような延伸温度条件下で、例えば、縦方向に3倍と横方向に3～4倍の二軸延伸は、極めて困難な事実上不可能である（本件明細書の比較例3参照）。し

たがって、これらの公報に開示されている条件では、十分な高強度を有する配向フィルムを得ることはできない。また、前記の粘度平均分子量25万または28万の意味やその測定法も不明瞭である。したがって、これらの公報は、技術水準に照らして、高分子量ポリグリコール酸を現実に開示しているとは言い難い。

【0006】

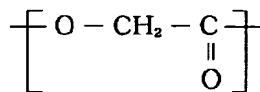
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、バリエーション性、耐熱性、耐熱収縮性に優れ、しかも十分な機械的強度を有するポリグリコール酸配向フィルムを提供することにある。また、本発明の目的は、優れた諸特性を有すると共に、土中崩壊性を示すポリグリコール酸配向フィルムを安価に提供することにある。本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、特定の物性を有するポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料から形成された配向フィルムが、十分な機械的強度を有し、土中崩壊性（土壌分解性）であると共に、酸素透過度（温度23℃、相対湿度80%で測定；厚み25 μ mに換算）が50cc/m²・day・atm以下のハイバリエーション性を示し、炭酸ガスバリエーション性、水蒸気バリエーション性、耐熱性などにも優れ、しかも比較的安価に製造できることを見いだした。

【0007】本発明の配向フィルムに用いるポリグリコール酸は、例えば、グリコリド（すなわち、グリコール酸の環状2量体エステル）を、触媒（例えば、有機カルボン酸錫、ハロゲン化錫、ハロゲン化アンチモン等のカチオン触媒）の存在下に加熱して、塊状開環重合または溶液開環重合することにより得ることができる。優れた物性のポリグリコール酸を得るには、モノマーとして高純度のグリコリドを使用することが好ましい。高純度のグリコリドは、グリコール酸オリゴマーを高沸点極性有機溶媒と混合して、常圧下または減圧下に、該オリゴマーの解重合が起こる温度に加熱し、該オリゴマーが溶液相を形成している状態で解重合させて、生成したグリコリドを高沸点極性有機溶媒と共に溜出させ、溜出物からグリコリドを回収する方法により、生産性よく得ることができる。グリコリドとこれと共重合可能なコモノマーとの開環共重合によって得られる共重合体も、ポリグリコール酸として使用することができる。

【0008】ポリグリコール酸から配向フィルムを作製する方法としては、例えば、ポリグリコール酸単独あるいはポリグリコール酸を含有する組成物をTダイからシート状に溶融押出し、次いで、一軸または二軸方向に延伸する方法、あるいはインフレーション二軸延伸法などがある。ポリグリコール酸は、CO₂、H₂O、及びCH₂O、あるいはエチレングリコールという極めて安価な原料を用いて、工業的に量産することができる。ポリグリコール酸配向フィルムは、土中崩壊性を有するため、環境に対する負荷が小さい。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

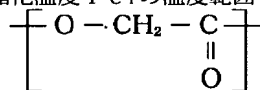
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記式
(1)

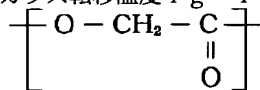


で表される繰り返し単位を含有し、(a) 溶融粘度 η^*
〔温度 (融点 $T_m + 20^\circ\text{C}$)、剪断速度 $100/\text{秒}$ で測
定〕が $500 \sim 100,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、(b) 融点 T_m
が 150°C 以上、(c) 溶融エンタルピー ΔH_m が 2
 0 J/g 以上、及び (d) 無配向結晶化物の密度が $1.$
 50 g/cm^3 以上であるポリグリコール酸を含有する
熱可塑性樹脂材料から形成された引張強度が 150 MP
 a 以上のポリグリコール酸配向フィルムが提供される。

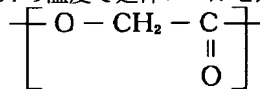
【0011】本発明の高強度配向フィルムは、前記熱可
塑性樹脂材料を $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の温度範囲で溶融押出
し、急冷してなるシート状物もしくはチューブ状物を、
ガラス転移温度 $T_g \sim$ 結晶化温度 T_{ci} の温度範囲で、



で表される繰り返し単位を含有し、(a) 溶融粘度 η^*
〔温度 (融点 $T_m + 20^\circ\text{C}$)、剪断速度 $100/\text{秒}$ で測
定〕が $500 \sim 100,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、(b) 融点 T_m
が 150°C 以上、(c) 溶融エンタルピー ΔH_m が 2
 0 J/g 以上、及び (d) 無配向結晶化物の密度が $1.$
 50 g/cm^3 以上であるポリグリコール酸を含有する
熱可塑性樹脂材料を、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の温度範囲で、 T
ダイからシート状に溶融押出し、直ちに結晶化温度 T_{ci}
以下に急冷し、次いで、ガラス転移温度 $T_g \sim T_{ci}$ の



で表される繰り返し単位を含有し、(a) 溶融粘度 η^*
〔温度 (融点 $T_m + 20^\circ\text{C}$)、剪断速度 $100/\text{秒}$ で測
定〕が $500 \sim 100,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、(b) 融点 T_m
が 150°C 以上、(c) 溶融エンタルピー ΔH_m が 2
 0 J/g 以上、及び (d) 無配向結晶化物の密度が $1.$
 50 g/cm^3 以上であるポリグリコール酸を含有する
熱可塑性樹脂材料を、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の温度範囲で、 T
ダイからシート状に溶融押出し、直ちに T_{ci} 以下に急
冷し、次いで、 $T_g \sim T_{ci}$ の温度で延伸ロールを通し



で表される繰り返し単位を含有し、(a) 溶融粘度 η^*
〔温度 (融点 $T_m + 20^\circ\text{C}$)、剪断速度 $100/\text{秒}$ で測
定〕が $500 \sim 100,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、(b) 融点 T_m
が 150°C 以上、(c) 溶融エンタルピー ΔH_m が 2
 0 J/g 以上、及び (d) 無配向結晶化物の密度が $1.$

【0010】

【化5】

(1)

少なくとも一軸方向に 1 倍超過 20 倍以下の延伸倍率で
延伸した一軸配向または二軸配向フィルムであることが
好ましい。また、本発明の配向フィルムは、酸素透過度
(温度 23°C 、相対湿度 80% で測定；厚み $25 \mu\text{m}$ に
換算) が $50 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、及び/
または炭酸ガス透過度 (温度 23°C 、相対湿度 80% で
測定；厚み $25 \mu\text{m}$ に換算) が $300 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下のハイバリアー性であることが好まし
い。また、本発明によれば、下記式 (1)

【0012】

【化6】

(1)

温度範囲で延伸ロールを通過させて、一軸方向に 1 倍超
過 20 倍以下の延伸倍率で延伸し、さらに、必要に応じ
て、 $T_{ci} \sim (T_m + 10^\circ\text{C})$ の温度範囲で 1 秒間ない
し 3 時間、定長下または緊張下で熱固定することを特徴
とするポリグリコール酸配向フィルムの製造方法が提供
される。本発明によれば、下記式 (1)

【0013】

【化7】

(1)

て縦方向に 1 倍超過 10 倍以下の延伸倍率で延伸し、次
いで、 $T_g \sim T_{ci}$ の温度で横方向に 1 倍超過 10 倍以
下の延伸倍率で延伸し、さらに、必要に応じて、 T_{ci}
 $\sim (T_m + 10^\circ\text{C})$ の温度範囲で 1 秒間ないし 3 時間、
定長下または緊張下で熱固定することを特徴とするポリ
グリコール酸配向フィルムの製造方法が提供される。さ
らに、本発明によれば、下記式 (1)

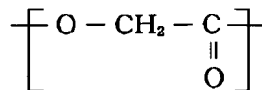
【0014】

【化8】

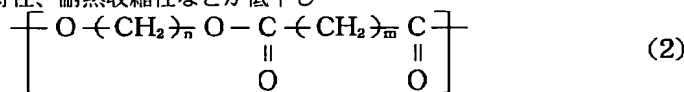
(1)

50 g/cm^3 以上であるポリグリコール酸を含有する
熱可塑性樹脂材料を、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の温度範囲で、イン
フレーション用リングダイからチューブ状に溶融押出
し、直ちに T_{ci} 以下に急冷し、ブロー比が 1 倍超過 1
0 倍以下になるようにインフレートし、かつ、引取速度

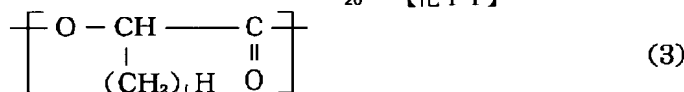
0.5~100m/分で、縦方向に1倍超過10倍以下の延伸倍率になるようにニップロールを介して引き取り、さらに、必要に応じて、 $T_{c1} \sim (T_m + 10^\circ\text{C})$ の温度で1秒~3時間、定長下または緊張下で熱固定することを特徴とするポリグリコール酸配向フィルムの製造方法が提供される。



で表される繰り返し単位を含有するポリマーである。ポリマー中、式(1)で表される繰り返し単位の割合は、通常、70重量%以上、好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%以上である。式(1)で表される繰り返し単位の割合が70重量%未満であると、バリエーション性、耐熱性、機械的特性、耐熱収縮性などが低下し



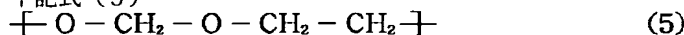
(式中、 $n = 1 \sim 10$ 、 $m = 0 \sim 10$)で表される繰り返し単位、下記式(3)



(式中、 $j = 1 \sim 10$)で表される繰り返し単位、下記式(4)



(式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~10のアルキル基である。 $k = 2 \sim 10$)で表される繰り返し単位、下記式(5)



で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【0021】これらの繰り返し単位(2)~(5)を1重量%以上の割合で導入することにより、ポリグリコール酸ホモポリマーの融点 T_m を下げ、ポリマーの加工温度を下げることで、溶融加工時の熱分解を低減することができる。また、共重合によりポリグリコール酸の結晶化速度を制御して、押出加工性及び延伸加工性を改良することもできる。一方、これらの繰り返し単位

(2)~(5)が30重量%を超過すれば、ポリグリコール酸が本来有する結晶性が損なわれ、得られるフィルムのバリエーション性、引張弾性率、引張強度、耐熱収縮性が著しく低下するおそれがある。

【0022】ポリマー物性

〈分子量・溶融粘度〉本発明の高強度配向フィルムの原料として使用するポリグリコール酸は、高分子量ポリマーである。ポリマーの溶融粘度を分子量の指標とするこ

【0015】

【発明の実施の形態】

ポリマー構造

本発明で使用するポリグリコール酸は、下記式(1)

【0016】

【化9】

(1)

たり、土壤中での崩壊性(土中崩壊性)が損なわれるおそれが生じる。式(1)で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位としては、例えば、下記式(2)

【0017】

【化10】

(2)

【0018】

【化11】

(3)

【0019】

【化12】

(4)

【0020】

【化13】

(5)

とができる。本発明で使用するポリグリコール酸は、温度($T_m + 20^\circ\text{C}$) (すなわち、通常の溶融加工温度に相当する温度)及び剪断速度100/秒において測定した溶融粘度 η^* が500~100,000Pa・sであり、好ましくは1,000~50,000Pa・s、より好ましくは1,500~20,000Pa・sである。ポリグリコール酸の溶融粘度 η^* が500Pa・s未満では、フィルムに溶融成形する際に溶融体がドロダウしたり、延伸やインフレーションの際に樹脂膜が破断して溶融加工が困難であったり、あるいはフィルムの機械強度が不十分となったりするおそれがある。ポリグリコール酸の溶融粘度 η^* が100,000Pa・s超過では、溶融加工に高い温度が必要となり、加工時にポリグリコール酸が熱劣化を起こすおそれがある。

【0023】〈熱的物性〉本発明で使用するポリグリコール酸の融点 T_m は、150℃以上であり、好ましくは

190℃以上、より好ましくは210℃以上である。本発明で使用するポリグリコール酸の溶融エンタルピー ΔH_m は、20 J/g以上であり、好ましくは30 J/g以上、より好ましくは40 J/g以上である。 T_m が150℃未満及び/または ΔH_m が20 J/g未満のポリグリコール酸は、分子内の化学構造の乱れにより結晶化度が低下し、その結果、 T_m 及び/または ΔH_m が低くなっていると推定される。したがって、このようなポリグリコール酸を用いて形成した配向フィルムは、機械的強度が不十分となり、バリアー性が低く、耐熱性も不十分なものとなるおそれがある。

【0024】〈密度〉本発明で使用するポリグリコール酸は、無配向結晶化物の密度が1.50 g/cm³以上であり、好ましくは1.52 g/cm³以上、より好ましくは1.53 g/cm³以上である。密度が1.50 g/cm³未満の低密度ポリグリコール酸は、分子内の化学構造の乱れ等により結晶化度が低下し、その結果、密度が低下していると推定される。したがって、このような低密度のポリグリコール酸を用いて形成した配向フィルムは、結晶化度が低く、引張強度、引張弾性率、バリアー性、耐熱性が不十分となるおそれがある。

【0025】配向フィルムの一般特性

〈引張強度〉上述の特定のポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料から形成された本発明の配向フィルムは、実用上要求される強度を十分に有するフィルムである。すなわち、本発明の配向フィルムは、引張強度が150 MPa以上であり、好ましくは200 MPa以上、より好ましくは250 MPa以上、そして、しばしば400 MPa以上もの極めて強靱なフィルムである。引張強度が150 MPa未満のものでは、実用上強度が不十分となるおそれがある。

【0026】〈厚み〉本発明の高強度配向フィルムは、厚みが通常1~500 μ m、好ましくは3~300 μ m、より好ましくは5~200 μ mのものである。厚みが1 μ m未満のフィルムは、延伸ロール、テンター、またはインフレーションによる延伸加工時に破断し易く製造が困難であることに加えて、得られたフィルムも、腰が弱く、破れ易いなどの問題があり好ましくない。一方、厚みが500 μ mを越える配向フィルムは、フィルム製造過程で延伸をする際に、巨大な張力を必要とするので特別な装置が必要となり、しかも得られたフィルムをバリアー材、キャリヤバッグ、ゴミ袋、ラップフィルム等に用いるには硬過ぎて扱い難いという問題があり好ましくない。

【0027】〈土中崩壊性〉本発明の高強度配向フィルムは、環境負荷の少ない土中崩壊性のフィルムである。すなわち、本発明のポリグリコール酸配向フィルムは、土壤中に深さ10 cmで埋設した場合、通常、24カ月以内、好ましくは12カ月以内に崩壊して、原形を失ってしまう。例えば、従来のポリ乳酸のフィルムの場合

は、ガラス転移温度 T_g が高過ぎるために、通常の条件でコンポスト化が難しいという問題点があった。これに対して、本発明の配向フィルムは、 T_g がそれほど高くないポリグリコール酸から形成されているため、通常の条件によるコンポスト化が可能である。

【0028】〈透明性〉本発明の高強度配向フィルムで、無機フィラー無添加のもの、あるいは無機フィラーの添加量の少ないものは、殆ど無色で透明性が高く、ヘーズ値も極めて低い。

【0029】バリアーフィルム

前述の特定のポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を用いることにより、酸素透過度が非常に小さい配向フィルムを得ることが可能である。より具体的に、本発明によれば、酸素透過度（温度23℃、相対湿度80%で測定；厚み25 μ mに換算；JIS K-7126に準拠）が、通常、50 cc/m²・day・atm以下、好ましくは30 cc/m²・day・atm以下、より好ましくは10 cc/m²・day・atm以下のハイバリアー性の配向フィルムを得ることができる。本発明の配向フィルムは、炭酸ガスバリアー性にも優れており、炭酸ガス透過度（温度23℃、相対湿度80%で測定；厚み25 μ mに換算；JIS K-7126に準拠）が、通常、300 cc/m²・day・atm以下、好ましくは100 cc/m²・day・atm以下、より好ましくは30 cc/m²・day・atm以下である。本発明の配向フィルムは、水蒸気バリアー性が良好であり、透湿度（温度40℃、相対湿度90%で測定；厚み25 μ mに換算；JIS K-0280に準拠）が、通常、100 g/m²・day以下、好ましくは50 g/m²・day以下、より好ましくは30 g/m²・day以下である。

【0030】このように、本発明の配向フィルムは、従来の生分解性または土中崩壊性フィルムに比べて、極めて高度のバリアー性を有するものである。本発明の配向フィルムのバリアー性は、包装材料等の分野で汎用されているバリアー性フィルム（例えば、ポリアミドフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、エチレン-ビニルアルコール共重合体フィルム）に匹敵する高水準のバリアー性を有するものである。また、本発明の配向フィルムは、相対湿度（RH）90%程度の高湿度下でも、バリアー性が低下しない。本発明の配向フィルムは、高度のバリアー性を有するため、単独で、あるいは必要に応じて防湿コート（例えば、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体のコーティング）層を設けたり、防湿ラミネート層（例えば、ポリオレフィンのラミネート層）を設けることにより、食品包装など分野におけるハイバリアーフィルムの用途に使用することができる。

【0031】高弾性フィルム

前述の特定のポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を用いることにより、引張弾性率が極めて高い配向フィルムを得ることが可能である。より具体的に、本発明によれば、引張弾性率が、通常 4.0 GPa 以上、好ましくは 5.5 GPa 以上、より好ましくは 7.0 GPa 以上の高い引張弾性率を有する配向フィルムを得ることができる。このような高い引張弾性率を有するフィルムは、従来の生分解性または土中崩壊性フィルムの中に類を見ないばかりでなく、従来の汎用の高弾性フィルム（例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリオレフィンフィルム、ポリアミドフィルム）と比較しても、これらに匹敵するか凌駕するものである。

【0032】本発明のポリグリコール酸配向フィルムは、高弾性と高強度とが相俟って、極く薄膜のフィルムとして提供することができる。本発明の配向フィルムは、例えば、約 15 μm 以下の薄膜にしても、十分に腰が強く、タフなフィルムである。薄膜化によって、フィルムの目付を大巾に低減することができ、低コストの土中崩壊性フィルムを提供することができる。本発明の配向フィルムは、高弾性の特徴を活して、例えば、食品包材、人形ケース、卵パック、洋品包材、生花包材、野菜・果物包材、クッション材などの凸凹や立体形状を保持させながら用いる用途に好適に使用することができる。引張弾性率が 4.0 GPa 未満及び／または引張強度が 150 MPa 未満の配向フィルムは、薄膜にした場合、破れ易くなったり、腰が弱くなって伸び易くなったりするおそれがある。

【0033】耐熱収縮性フィルム

本発明によれば、熱収縮率（130℃、10分間で測定）が、通常、30%以下、好ましくは20%以下、より好ましくは10%以下と低い配向フィルムを得ることができる。このような低熱収縮率フィルムは、高温で使用する用途、例えば、電子レンジで使用するラップフィルム、トレー類、熱湯を注入して食べるインスタント食品用容器類、高温殺菌を要するレトルト食品包材や医療器具包材類などの用途に好適である。一般に、130℃での熱収縮率が30%超過のフィルムは、130℃以上の高温で使用すると変形が大きくなり過ぎる。

【0034】易滑性フィルム

本発明のポリグリコール酸配向フィルムは、高強度なので薄膜にすることが容易である。しかし、厚みが約 15 μm 以下の薄膜になると、当該フィルムの製造や加工時における巻き取り、巻き戻し操作、あるいは、テープに用いた場合の使用時における巻き取り、巻き戻し操作において、フィルム／フィルム間、もしくはフィルム／金属面間の摩擦の大きさが問題となってくる。すなわち、摩擦が大きすぎると、巻き取り、巻き戻し操作途中に、フィルムが破断したり、しわになったりして、これらの操作が困難になる。前記特定のポリグリコール酸 100 重量部に、無機物の粉末を 0.01～5 重量部、好まし

くは 0.02～3 重量部、より好ましくは 0.03～2 重量部の割合で含有させた熱可塑性樹脂材料を用いることにより、フィルム／フィルム間の動摩擦係数 μ_k （23℃）が 0.35 以下、好ましくは 0.33 以下、より好ましくは 0.30 以下の易滑性フィルムを得ることができる。無機物の材質としては、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、ジルコニア、酸化チタン、酸化鉄、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、カオリン、タルク、ガラス、及びこれらの 2 種以上の混合物が挙げられる。

【0035】易印刷性フィルム

ポリグリコール酸 100 重量部に対し、無機物の粉末を 0.5～100 重量部の割合で含有させた熱可塑性樹脂材料を用いて、未延伸フィルムを作製し、これを面積倍率が 3 倍以上、好ましくは 4 倍以上になるように、1 軸または 2 軸方向に延伸すると、印刷インクがのり易く、印刷適性に優れた配向フィルムを得ることができる。無機物の材質としては、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、ジルコニア、酸化チタン、酸化鉄、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、カオリン、タルク、マイカ、フェライト、ケイ素、窒化ケイ素、ガラス、及びこれらの 2 種以上の混合物が挙げられる。

【0036】配向フィルムの製造方法

〈原料ポリマー〉本発明の高強度の配向フィルムの原料となるポリグリコール酸は、下記の方法によって製造することができる。

①ポリグリコール酸は、グリコリド（すなわち、1,4-ジオキサソ-2,5-ジオン）を、少量の触媒（例えば、有機カルボン酸錫、ハロゲン化錫、ハロゲン化アンチモン等のカチオン触媒）の存在下に、約 120℃～約 250℃の温度に加熱して、開環重合する方法によって得ることができる。開環重合は、塊状重合法または溶液重合法によることが好ましい。また、②ポリグリコール酸は、グリコール酸またはグリコール酸アルキルエステルを、触媒の存在下または不存在下に、加熱して、脱水または脱アルコールする重縮合法によって得ることができる。

【0037】ポリグリコール酸共重合体を得るには、上記①または②の方法において、モノマーとして、例えば、シュウ酸エチレン（すなわち、1,4-ジオキサソ-2,3-ジオン）、ラクチド、ラクトン類（例えば、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等）、トリメチレンカーボネート、及び 1,3-ジオキサンなどの環状モノマー；乳酸、3-ヒドロキシプロパ

ン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、6-ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカルボン酸またはそのアルキルエステル；エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール等の脂肪族ジオールと、琥珀酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸またはそのアルキルエステルとの実質的に等モルの混合物；またはこれらの2種以上を、グリコリド、グリコール酸、またはグリコール酸アルキルエステルと適宜組み合わせる共重合すればよい。また、ポリグリコール酸共重合体は、ポリグリコール酸と、前記式(2)～(4)から選ばれる繰返し単位を有する他の重合体とを、加熱下にエステル交換反応させることによって得られたものであってもよい。前記製造方法のうち、①の方が、高分子量のポリグリコール酸が得られるので、好ましい。

【0038】前記①の方法において、モノマーとして使用するグリコリド（グリコール酸の2量体環状エステル）としては、従来のグリコール酸オリゴマーの昇華解重合法によって得られるものよりも、本発明者らが開発した「溶液相解重合法」（特願平8-48000号）によって得られるものの方が、高純度であり、しかも高収率で大量に得ることができるので好ましい。モノマーとして高純度のグリコリドを用いることにより、高分子量のポリグリコール酸を容易に得ることができる。溶液相解重合法では、(1)グリコール酸オリゴマーと230～450℃の範囲内の沸点を有する少なくとも一種の高沸点極性有機溶媒とを含む混合物を、常圧または減圧下に、該オリゴマーの解重合が起こる温度に加熱して、(2)該オリゴマーの融液相の残存率（容積比）が0.5以下になるまで、該オリゴマーを該溶媒に溶解させ、(3)同温度で更に加熱を継続して該オリゴマーを解重合させ、(4)生成した2量体環状エステル（すなわち、グリコリド）を高沸点極性有機溶媒と共に溜出させ、(5)溜出物からグリコリドを回収する。

【0039】高沸点極性有機溶媒としては、例えば、ジ(2-メトキシエチル)フタレートなどのフタル酸ビス(アルコキシアルキルエステル)、ジエチレングリコールジベンゾエートなどのアルキレングリコールジベンゾエート、ベンジルブチルフタレートやジブチルフタレートなどの芳香族カルボン酸エステル、トリクレジルホスフェートなどの芳香族リン酸エステル等を挙げることができる。該オリゴマーに対して、通常、0.3～50倍量（重量比）の割合で使用される。高沸点極性有機溶媒と共に、必要に応じて、該オリゴマーの可溶化剤として、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどを併用することができる。グリコール酸オリゴマーの解重合温度は、通常、230℃以上であり、好ましくは230～320℃である。解重合は、常圧下または減圧下に行うが、0.1～90.0kPa（1～900mbar）の減圧下に加熱して解重合を行うことが好ましい。

【0040】〈熱可塑性樹脂材料〉本発明では、配向フィルムの原料として、前記特定のポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を使用する。熱可塑性樹脂材料としては、ポリグリコール酸のニートレジンを使用することができる。また、熱可塑性樹脂材料としては、ポリグリコール酸に、本発明の目的を阻害しない範囲内において、無機フィラー、他の熱可塑性樹脂、可塑剤などを配合した組成物を使用することができる。より具体的には、ポリグリコール酸100重量部に対して、0～100重量部の無機フィラー、0～100重量部の他の熱可塑性樹脂、0～200重量部の可塑剤などを配合した組成物（コンパウンド）を用いることができる。無機フィラーまたは他の熱可塑性樹脂が100重量部を超過し、あるいは可塑剤が200重量部を超過すると、得られるフィルムのバリアー性、引張弾性率、引張強度、耐熱収縮性が不足し、また、熔融加工性が低下するおそれがある。

【0041】無機フィラーとしては、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、ジルコニア、酸化チタン、酸化鉄、酸化ホウ素、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、カオリン、タルク、マイカ、フェライト、炭素、ケイ素、窒化ケイ素、二硫化モリブデン、ガラス、チタン酸カリウム等の無機物の粉末、ウイスキー、繊維等が挙げられる。これらの無機フィラーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる使用することができる。無機フィラーは、ポリグリコール酸100重量部に対して、通常0～100重量部の割合で使用されるが、製膜性、バリアー性、強度等を考慮すると、好ましくは0.01～10重量部、より好ましくは0.05～5重量部の範囲で用いることが望ましい。なお、前記したとおり、易滑性フィルムや印刷適性に優れたフィルムを得るには、無機物の粉末を適量の範囲内で含有させることが好ましい。

【0042】他の熱可塑性樹脂としては、例えば、乳酸の単独重合体及び共重合体、シュウ酸エチレンの単独重合体及び共重合体、ε-カプロラク톤の単独重合体及び共重合体、ポリこはく酸エステル、ポリヒドロキシブタン酸、ヒドロキシブタン酸-ヒドロキシ吉草酸共重合体、酢酸セルロース、ポリビニルアルコール、でん粉、ポリグルタミン酸エステル、天然ゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体、ABS樹脂、MBS樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる使用することができる。これ

らの熱可塑性樹脂は、ポリグリコール酸 100 重量部に対して、通常 0~100 重量部の割合で使用されるが、製膜性、高強度、高弾性、バリヤー性、土中崩壊性を考慮すると、好ましくは 50 重量部以下、より好ましくは 30 重量部以下の割合で使用することが望ましい。

【0043】可塑剤としては、ジ（メトキシエチル）フタレート、ジオクチルフタレート、ジエチルフタレート、ベンジルブチルフタレート等のフタル酸エステル；ジエチレングリコールジベンゾエート、エチレングリコールジベンゾエート等の安息香酸エステル；アジピン酸オクチル、セバチン酸オクチル等の脂肪族二塩基酸エステル；アセチルクエン酸トリブチル等の脂肪族三塩基酸エステル；リン酸ジオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル；エポキシ化大豆油等のエポキシ系可塑剤；ポリエチレングリコールセバケート、ポリプロピレングリコールラウレート等のポリアルキレングリコールエステル；等が挙げられる。これらの可塑剤は、それぞれ単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせ使用することができる。可塑剤は、ポリグリコール酸 100 重量部に対して、通常 0~200 重量部の割合で使用されるが、製膜性、バリヤー性、高弾性、高強度、耐熱収縮性を考慮すると、好ましくは 100 重量部以下、より好ましくは 50 重量部以下の割合で使用することが望ましい。

【0044】本発明では、必要に応じて、熱安定剤、光安定剤、防湿剤、防水剤、撥水剤、滑剤、離型剤、カップリング剤、顔料、染料などの各種添加剤を熱可塑性樹脂材料中に含有させることができる。これら各種添加剤は、それぞれの使用目的に応じて有効量が使用される。組成物は、常法により、ポリグリコール酸と、無機フィラー、熱可塑性樹脂、可塑剤、各種添加剤などの他の成分の一種以上とを混練押出機に供給し、シリンダー温度 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の温度（通常、 $150 \sim 255^\circ\text{C}$ ）で溶融混練して、ストランド状に押出し、冷却、カットしてペレット状にして製造される。

【0045】〈配向フィルム〉本発明の高強度配向フィルムは、上述のポリグリコール酸のニートレジンまたは該ポリグリコール酸を含有する組成物を溶融押出し、延伸・配向させ、必要に応じて熱固定することにより製造することができる。溶融製膜法としては、フラットダイ法による一軸延伸、逐次二軸延伸、及び同時二軸延伸、あるいはサーキュラーダイ法によるインフレーション二軸延伸などの方法を採用することができる。好ましい方法としては、下記のような方法を挙げることができる。

（1）ロール法：Tダイを用いて溶融押出したシートを、延伸ロールを通して縦方向（M方向）に延伸して一軸配向フラットフィルムを製造する方法。

（2）テンター法：Tダイを用いて溶融押出したシートを、延伸ロールによりM方向に配向させ、次いで、テンターを用いて横方向（T方向）に配向させ二軸配向フラ

ットフィルムを製造する方法。

（3）インフレーション法：インフレーション用リングダイを用いてチューブ状に溶融押出し、 T_{ci} 以下に急冷した後、チューブの内部に気体を圧入し、チューブを膨張させて延伸する方法。この方法で、ニップロール間で縦方向も延伸すれば、二軸延伸フィルムが得られる。チューブ状に溶融押出した後、冷却する方法としては、エアリングする方法、冷水中に浸漬する方法などがある。これら各方法の中でも、特に好ましい配向フィルムの製造方法は、以下のとおりである。

【0046】〈ロール法〉熱可塑性樹脂材料を、Tダイを装着した押出機に供給し、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の温度範囲（通常 $150 \sim 255^\circ\text{C}$ ）でシート状に押出し、直ちに冷却ドラムや冷媒等を用いて T_{ci} 以下に、好ましくは T_g 以下に急冷し、次いで、 $T_g \sim T_{ci}$ の温度範囲（通常 $30 \sim 120^\circ\text{C}$ ）、好ましくは $T_g \sim (T_g + 10^\circ\text{C})$ （通常 $30 \sim 48^\circ\text{C}$ ）の温度範囲で延伸ロールを通過させて、M方向に 1 倍超過 20 倍以下（好ましくは 2~10 倍）の延伸倍率で延伸・配向させ、必要に応じて $T_{ci} \sim (T_m + 10^\circ\text{C})$ の温度範囲（通常 $70 \sim 240^\circ\text{C}$ ）で 1 秒~3 時間（好ましくは 3 秒~0.5 時間）、定長下または緊張下で熱固定することによって、一軸配向フラットフィルムを製造することができる。ここで、 T_{ci} は、結晶化温度である。Tダイからのシート状押出温度が 255°C を超過すると、ポリマーの分解と、それに伴う分子量の急激な低下、発泡等が起こり易くなり、次の延伸加工に適するシート状物が得られなくなるおそれがある。また、延伸温度が T_{ci} を超過すると、シート状物が殆ど結晶化してしまい、延伸配向が殆どできなくなるおそれがある。なお、得られた一軸配向フィルムは、さらに巾方向に開繊してやることによって、容易にスプリットヤーンにすることができる。

【0047】〈テンター法〉熱可塑性樹脂材料を、Tダイを装着した押出機に供給し、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の温度（通常 $150 \sim 255^\circ\text{C}$ ）でシート状に押出し、直ちに冷却ドラムや冷媒等を用いて T_{ci} 以下に、好ましくは T_g 以下に急冷し、次いで、ロール法と同様に、 $T_g \sim T_{ci}$ （通常 $30 \sim 120^\circ\text{C}$ ）の温度、好ましくは $T_g \sim (T_g + 10^\circ\text{C})$ （通常 $30 \sim 48^\circ\text{C}$ ）の温度範囲で、延伸ロールを通して、M方向に 1 倍超過 10 倍以下（好ましくは 2~8 倍）の延伸倍率で延伸し、次いで、 $T_g \sim T_{ci}$ （通常 $30 \sim 120^\circ\text{C}$ ）の温度、好ましくは $T_g \sim (T_g + 20^\circ\text{C})$ （通常 $30 \sim 58^\circ\text{C}$ ）の温度範囲でT方向に 1 倍超過 10 倍以下（好ましくは 2~8 倍）の延伸倍率で延伸し、必要に応じて定長下または緊張下で、 $T_{ci} \sim (T_m + 10^\circ\text{C})$ の温度（通常 $70 \sim 240^\circ\text{C}$ ）で 1 秒~3 時間（好ましくは 3 秒~30 分間）熱固定することによって、二軸配向フラットフィルムを製造することができる。Tダイからのシート状押出温度が 255°C を超過すると、ポリマーの分解とそれに

伴う分子量の急激な低下や発泡が起こり易くなり、次の延伸加工に適するシート状物が得られなくなるおそれがある。延伸温度が T_{ci} を超過すると、シート状物が殆ど結晶化してしまい、延伸配向が殆どできなくなるおそれがある。

【0048】〈インフレーション法〉熱可塑性樹脂材料を、インフレーション用リングダイを装着した押出機に供給し、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の温度（通常 $150^\circ\text{C} \sim 255^\circ\text{C}$ ）でチューブ状に溶融押し出し、直ちに T_{ci} 以下に、好ましくは T_g 以下に急冷し、次いで、 $T_g \sim T_{ci}$ （通常 $30 \sim 120^\circ\text{C}$ ）、好ましくは $T_g \sim (T_g + 10^\circ\text{C})$ （通常 $30 \sim 48^\circ\text{C}$ ）の温度範囲で、ブロー比が1倍超過10倍以下（好ましくは2～8倍）になるようにインフレートし、かつ、引取速度を $0.5 \sim 100 \text{ m/分}$ （好ましくは $1 \sim 50 \text{ m/分}$ ）とし、M方向倍率を1倍超過10倍以下（好ましくは2～8倍）になるようにコントロールしながらニップロールを介して引き取り、必要に応じて $T_{ci} \sim (T_m + 10^\circ\text{C})$ の温度（通常 $70 \sim 240^\circ\text{C}$ ）で、1秒～3時間（好ましくは3秒～0.5時間）、定長下または緊張下で熱固定することによって、チューブ状の二軸配向フィルムを製造することができる。チューブ状押し出しの温度が 255°C を超過すると、ポリマーの分解と、それに伴う分子量の急激な低下や発泡が起こり易くなり、次のインフレーション加工に適するチューブ状物ができなくなるおそれがある。インフレーションの温度が T_{ci} を超過すると、チューブ状物は結晶化してしまい、延伸配向が殆どできなくなるおそれがある。

【0049】〈成袋加工〉本発明の配向フィルムの2面を合せ、シーラーを用いて、 $(T_m - 20^\circ\text{C}) \sim (T_m + 100^\circ\text{C})$ の温度、好ましくは $T_m \sim (T_m + 50^\circ\text{C})$ の温度で、通常 $0.01 \sim 100$ 秒間、好ましくは $0.1 \sim 20$ 秒間、ヒートシールまたは融断シールすることによって、製袋することができる。シーラーとしては、ホットナイフシーラー、インパルスシーラー、高周波シーラー、超音波シーラー等が使用できる。

【0050】〈熱収縮性フィルム〉本発明の配向フィルムの各製造方法において、延伸・配向のみを行い、熱固定を省略したフィルムは、前述の低熱収縮率フィルムとは逆に、高熱収縮率の熱収縮性フィルムになる。

【0051】用途

本発明の高強度のポリグリコール酸配向フィルムは、それ単独で、あるいは防湿コートや防湿ラミネートを施して、各種用途に使用することができる。この配向フィルムは、袋状成形体などに成形して使用することができる。本発明の配向フィルムは、高強度、高弾性、ハイバリアー性、耐熱収縮性、高透明性等の特徴を有している。本発明の配向フィルムのハイバリアー性を活かした用途としては、例えば、各種の食品の包材、医用器材の包材、ラップフィルムを挙げることができる。高弾性・

高強度を活かした用途としては、例えば、各種食品の包材、ラップフィルム、洋品包材、人形包材、生鮮包材、野菜包材、卵パック、クッション材、マルチフィルム、キャリヤバッグ、ゴミ袋、生理用品包材、紙おむつ、粘着テープ、磁気テープ、フロッピーディスクが挙げられる。耐熱収縮性を活かした用途としては、例えば、電子レンジ用ラップフィルム、レトルト食品包材、インスタント食品包材が挙げられる。未熱固定フィルムは、シュリンクフィルムとして使用できる。スプリットヤーンは、荷作用や農業用の紐材として使用できる。

【0052】

【実施例】以下に、合成例、実施例、及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。

物性の測定法

（1）溶融粘度 η^*

ポリマーの分子量の指標として、溶融粘度 η^* を測定した。試料として、各ポリマーの厚み約 0.2 mm の非晶シートを約 150°C で5分間加熱して結晶化させたものを用い、 $D = 0.5 \text{ mm}$ 、 $L = 5 \text{ mm}$ のノズル装着キャピログラフ（東洋精機（株）製）を用いて、温度 $(T_m + 20^\circ\text{C})$ 、剪断速度 100 /秒で測定した。

（2）ポリマーの熱的性質：試料として、各ポリマーの厚み約 0.2 mm の非晶シートを用い、示差走査熱量計（DSC；Mettler社製TC-10A型）を用い、窒素ガス気流下、 10°C/分 の速度で昇温し、結晶化温度 (T_{ci}) 、融点 (T_m) 、及び溶融エンタルピー (ΔH_m) を測定した。ただし、ガラス転移温度 (T_g) は昇温速度 5°C/分 で測定した。

（3）無配向結晶化物の密度

試料として、各ポリマーの厚み約 0.2 mm の非晶シートを 150°C で5分間熱固定したのものを用いて、JIS R-7222（n-ブタノールを用いたピクノメータ法）に準拠して測定した。

（4）フィルムの厚み

マイクロメーター（ $\mu\text{-mate}$ 、SONY社製）を用いて、試料フィルムの10ヶ所の厚みを測定し、平均値を求めた。

（5）フィルム密度

塩化亜鉛水溶液浮沈法により、比重の異なる塩化亜鉛・塩酸水溶液を調製し、 20°C で、サンプルフィルム片を浸漬して、浮沈状態を観察して測定した。

（6）引張弾性率

テンシロン（Toyo Baldwin社製）を用い、巾 10 mm の短冊形試料片を、試料長が 30 mm になるようにクランプではさみ、 23°C 、引張速度 10 mm/分 で測定した。

（7）引張強度及び伸度

引張速度を 100 mm/分 にした点を除く外、引張弾性率と同様に測定した。

（8）熱収縮率

巾10mmの短冊形試料片の片端をクリップではさみ、自由試料長が50mmになるように切りそろえ、130℃の空気循環式ギヤーオープン中に10分間懸下して加熱した後、試料を取り出し、試料長を測定して収縮率を求めた。

(9) 酸素透過度 (O₂透過度)

各フィルムサンプルにつき、GLサイエンス社製両面加湿式ガス透過試験機を用いて、JIS K-7126に準拠して、23℃、80%RHで測定し、フィルム厚み25μmに換算した。

(10) 炭酸ガス透過度 (CO₂透過度)

各フィルムサンプルにつき、GLサイエンス社製両面加湿式ガス透過試験機を用いて、JIS K-7126に準拠して、23℃、80%RHで測定し、フィルム厚み25μmに換算した。

(11) 透湿度

透湿度は、MODERN CONTROL社製のPERMATRON-W3/30を用い、JIS Z-0208に準拠して、40℃、90%RHで測定し、フィルム厚み25μmに換算した。

(12) 土中崩壊性

フィルムを約3cmの短冊状に切断し、畑地の土壌中の深さ約10cmのところに埋設し、半月毎に掘り出して形状を観察した。形状がくずれ始める時期を観察し、24カ月以内に崩壊を始めた場合を土中崩壊性ありと評価した。

【0053】[合成例1] モノマーの合成

10リットルオートクレープに、グリコール酸〔和光純薬(株)製〕5kgを仕込み、攪拌しながら、170℃から200℃まで約2時間かけて昇温加熱し、生成水を溜出させながら、縮合させた。次いで、20kPa(200mbar)に減圧し2時間保持して、低沸分を溜出させ、グリコール酸オリゴマーを調製した。オリゴマーの融点T_mは、205℃であった。グリコール酸オリゴマー1.2kgを10リットルのフラスコに仕込み、溶媒としてベンジルブチルフタレート5kg〔純正化学(株)製〕及び可溶化剤としてポリプロピレングリコール〔純正化学(株)製、#400〕150gを加え、窒素ガス雰囲気中、5kPa(50mbar)の減圧下、270℃に加熱し、当該オリゴマーの「溶液相解重合」を行い、生成したグリコリドをベンジルブチルフタレートと共溜出させた。得られた共溜出物に約2倍容のシクロヘキサンを加えて、グリコリドをベンジルブチルフタレートから析出させ、濾別した。これを、酢酸エチルを用いて再結晶し、室温で約1kPaで2晩減圧乾燥した。約80%の収率でグリコリドを得た。

【0054】[ポリマー調製例1] 合成例1で得たグリコリド200gを、PFA製シリンダーに仕込み、窒素ガスを吹き込みながら約30分間室温で乾燥した。次いで、触媒としてSnCl₄・6・5H₂Oを0.04g添

加し、窒素ガスを吹き込みながら170℃に2時間保持して重合した。重合終了後、シリンダーを室温まで冷却し、シリンダーから取出した塊状ポリマーを約3mm以下の細粒に粉碎し、約150℃、約0.1kPaで一晩減圧乾燥し、残存モノマーを除去してポリグリコール酸〔ポリマー(P-1)〕を得た。同じ方法を繰り返し、必要量のポリマー(P-1)を調製した。

【0055】[ポリマー調製例2] グリコリド200gに代えて、グリコリド196gとシュウ酸エチレン

(1, 4-ジオキサン・2, 3-ジオン) 4gとの混合物を用いたこと以外は、ポリマー調製例1と同様にして重合と後処理を行い、グリコール酸-シュウ酸エチレン共重合体〔ポリマー(P-2)〕を得た。同じ方法を繰り返し、必要量のポリマー(P-2)を調製した。

【0056】[ポリマー調製例3] グリコリド200gに代えて、グリコリド196gとL-(-)ラクチド4gとの混合物を用いたこと以外は、ポリマー調製例1と同様にして重合と後処理を行い、グリコール酸-ラクチド共重合体〔ポリマー(P-3)〕を得た。同じ方法を繰り返し、必要量のポリマー(P-3)を調製した。

【0057】[ポリマー調製例4] L-(-)ラクチド〔東京化成(株)製〕をエタノールで再結晶して精製した。精製したL-(-)ラクチド200gをPFA製シリンダーに仕込み、窒素ガスを吹き込みながら約30分間室温で乾燥した。次いで、触媒としてオクタン酸錫を0.05g添加し、窒素ガスを吹き込みながら130℃、15時間保持して重合した。重合終了後、シリンダーを室温まで冷却し、シリンダーから取出した塊状ポリマーを約3mm以下の細粒に粉碎し、約100℃、約0.1kPaで一晩減圧乾燥し、残存モノマーを除去してポリラクチド〔ポリマー(CP-1)〕を得た。同じ方法を繰り返し、必要量のポリマー(CP-1)を調製した。

【0058】[ポリマー調製例5] グリコール酸に0.1重量%のトリフェニルホスファイト、0.01重量%の3酸化アンチモンを加え、窒素ガスを吹き込みながら200℃で約1.5時間加熱して、脱水した。次いで、約0.7時間かけて0.1~0.6kPaにまで減圧にした。次いで、攪拌翼を挿入して、攪拌しながら0.1~0.6kPaで約0.7時間かけて220℃まで昇温した。次いで、できるだけ減圧度を上げて11時間継続した。その間、ポリマーが固化すると245℃まで昇温して、溶融した。得られた粗ポリマーを粉碎し、20メッシュスクリーンで篩分し、フラスコに仕込み、加熱して再融し、真空中で攪拌しながら218℃で24時間加熱して、残存グリコリドを追出し、直接重縮合型のポリグリコール酸〔ポリマー(CP-2)〕を収率約60%で得た。ポリマー調製例1~5の結果を表1に示す。

【0059】

【表1】

		ポリマー調製例				
		1	2	3	4	5
モノマー組成(*1) (wt/wt)		GA	GA/EX = 98/2	GA/LA = 98/2	LA	GA
ポリマーコード		P-1	P-2	P-3	CP-1	CP-2
η^* (Pa・s)		4000	4300	4200	3500	200
熱的性質	T _g (℃)	38	38	37	52	37
	T _c (℃)	84	77	73	107	90
	T _m (℃)	220	219	219	174	220
	ΔH_m (J/g)	70	72	70	54	59
結晶化物密度 (g/cm ³)		1.58	1.58	1.58	1.26	1.57
備 考		開環重合	開環重合	開環重合	開環重合	重縮合

(*1) GA=グリコリド、EX=シュウ酸エチレン、LA=ラクチド。

【0060】〔ペレット調製例1〕ポリマー(P-1) 100重量部に対して、0.1重量部のアルミナ粉末を添加し、3mmφノズルを装着した小型二軸押出機に窒素ガス流下で供給し、熔融温度約230～約235℃でストランド状に押出し、急冷し、カットして、ペレット

(No. 1)を得た。

【0061】〔ペレット調製例2〕ポリマー(P-2) 100重量部に対して、0.1重量部のシリカ粉末を添加し、3mmφノズルを装着した小型二軸押出機に窒素ガス流下で供給し、熔融温度約225～約230℃でストランド状に押出し、急冷し、カットして、ペレット

(No. 2)を得た。

【0062】〔ペレット調製例3〕ポリマー(P-3) 100重量部に対して、0.1重量部のタルク粉末を添加し、3mmφノズルを装着した小型二軸押出機に窒素ガス流下で供給し、熔融温度約230～約235℃でストランド状に押出し、急冷し、カットして、ペレット

(No. 3)を得た。

【0063】〔ペレット調製例4〕ポリマー(P-1) を3mmφノズルを装着した小型二軸押出機に窒素ガス流下で供給し、熔融温度約230～約235℃でストランド状に押出し、急冷し、カットして、ペレット

(No. 4)を得た。

【0064】〔ペレット調製例5〕ポリマー(P-2) 100重量部に対して、5重量部のアルミナ粉末を添加し、3mmφノズルを装着した小型二軸押出機に窒素ガス流下で供給し、熔融温度約225～約230℃でストランド状に押出し、急冷し、カットして、ペレット

(No. 5)を得た。

【0065】〔ペレット調製例6〕ポリマー(CP-1) を3mmφノズルを装着した小型二軸押出機に窒素ガス流下で供給し、熔融温度約185～約190℃でストランド状に押出し、急冷し、カットして、ペレット

(No. C1)を得た。

【0066】〔ペレット調製例7〕ポリマー(CP-

2) を3mmφノズルを装着した小型二軸押出機に窒素ガス流下で供給し、熔融温度約230～約235℃でストランド状に押出し、急冷し、カットして、ペレット

(No. C2)を得た。

【0067】〔実施例1〕ペレット調製例1で得たペレット(No. 1)の一部を用い、ホットプレスを用いて、約250℃で約20秒間加熱加圧した後、冷却プレスで急冷して、厚み約0.15～0.2mmの非晶フィルムを調製した。このフィルムを小型二軸延伸機〔東洋精機(株)製〕を用い、約42～約44℃で、一方向及び他方向にそれぞれ3倍延伸し、得られた延伸フィルムを金枠に固定して150℃で1分間熱固定し、二軸配向フィルム(F1-1)を得た。

【0068】〔実施例2〕ペレット調製例2で得たペレット(No. 2)の一部を用いた点を除く外、実施例1と同様にして、二軸配向フィルム(F2-1)を得た。

【0069】〔実施例3〕ペレット調製例3で得たペレット(No. 3)の一部を用いた点を除く外、実施例1と同様にして、二軸配向フィルム(F3-1)を得た。

【0070】〔実施例4〕ペレット調製例4で得たペレット(No. 4)の一部を用いた点を除く外、実施例1と同様にして、無機物無添加の二軸配向フィルム(F4-1)を得た。

【0071】〔実施例5〕ペレット調製例1で得たペレット(No. 1)の一部を用い、実施例1と同様にして非晶フィルムを調製し、次いで、これをテンシロン〔Toyoko Baldwin(株)製〕を用い、約42～約44℃で一方向に7倍延伸し、得られた延伸フィルムを150℃で1分間定長熱固定し、一軸配向フィルム(F1-2)を得た。

【0072】〔比較例1〕ペレット調製例6で得たペレット(No. C1)の一部を用い、ホットプレスを用いて約200℃で加熱加圧し、次いで、冷却プレスで急冷し、厚み約0.15～0.2mmの非晶フィルムを調製した。このフィルムを約60℃で、一方向及び他方向にそれぞれ3倍延伸し、得られた延伸フィルムを金枠に固定して150℃で1分間熱固定し、二軸配向フィルム

(FC1-1)を得た。

【0073】[比較例2]ペレット調製例7で得たペレット(No. C2)の一部を用い、実施例1と同様に、厚み約76 μ m(3mil)の非晶フィルムを調製した。このフィルムを50℃で1方向に3倍延伸し、他方向に2倍延伸し、50℃、3時間定長で熱処理して、二軸配向フィルム(FC2-1)を得た。なお、非晶フィルムの延伸中、破断し易く、二軸配向フィルムの収率は極めて低かった。その理由は、ポリマーが直接縮重合型であることや、延伸温度がやや高すぎるためと考えられる。

【0074】[実施例6]ポリマー(P-1)にアルミナ粉末(易滑化剤)を含有させたペレット(No. 1)の一部を、インフレーション用リングダイを装着した小型二軸押出機に窒素ガス気流下で供給し、リングダイから樹脂温度約230℃でチューブ状に押出した。次いで、チューブを冷浴によりT_g以下に急冷し、ブロー比を約3倍として約42～約44℃でインフレーションした。引取速度をチューブの縦方向の延伸倍率が約3倍になるようにコントロールし、ニップロールを介して巻き取り、チューブ状のフィルムを調製した。このフィルムを150℃で1分間熱固定し、二軸配向フィルム(F1-3)を得た。

【0075】[実施例7]ポリマー(P-1)に無機物粉末(易滑化剤)を含有させていないペレット(No. 4)の一部を用い、実施例6と同様にして二軸配向フィルム(F4-2)を作製した。同じポリマー(P-1)を用いながら、易滑化剤を含んだ実施例6のフィルム(F1-3)は、機械による巻き取り、巻き返しがスムーズであったが、易滑化剤を含まない実施例7のフィルム(F4-2)は、機械による巻き取り、巻き返しの際、フィルム／フィルム、フィルム／金属面で張り付きが起こり易く、しわになったり、破れたりし易かった。実施例6のフィルム(F1-3)の動摩擦係数 μ_k は0.23であったが、実施例7のフィルム(F4-2)

の μ_k は0.39であった。動摩擦係数 μ_k は、JISK-7215に準拠して、23℃で、フィルム／フィルム間の動摩擦係数を測定した。

【0076】[実施例8]ペレット(No. 1)の一部を用い、コートハンガー型Tダイを装着した小型押出機に窒素ガス気流下で供給し、熔融樹脂温約230℃で、シート状に押出した。熔融シートは、5kV静電印加ビニング装置付冷却ドラム(表面温度3～5℃)表面でT_g以下に急冷した。次いで、急冷したシート原反は、ガイドロールを介して、延伸ロールに通して約42～約44℃でM方向に約3倍に延伸し、次いで、テンターにより同温でT方向に約3倍延伸し、巻き取った。巻き取ったフィルムの一部を切り出し、金枠に固定して150℃で1分間熱固定し、二軸配向フィルム(F1-4)を得た。

【0077】[比較例3]ペレット(No. 1)のシート状押出の際の樹脂温度を280℃にしたこと以外は、実施例8と同様にしてテンター法による二軸延伸を試みた。しかし、樹脂温度280℃は、ポリグリコール酸の分解温度をはるかに超過しているために、樹脂が押出機のシリンダー内で急激に分解し、次の延伸加工に適するシート状物が得られなかったため、延伸を中止した。そこで、樹脂が分解しないように、実施例8と同様に樹脂温度を230℃にして熔融押出を行ってシート状物を得た。次いで、シート状物の延伸温度を160℃にしたこと以外は、実施例8と同様にして、テンター法による二軸延伸を試みた。延伸温度は、結晶化温度T_{c1}(約80℃)をはるかに超えているために、縦延伸される前に高度に結晶化してしまい、縦延伸は殆ど不可能であった。もちろん、横延伸も不可能であったので、二軸延伸は中止した。これらの実施例及び比較例の結果を表2に示す。

【0078】

【表2】

	実施例									比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8		1	2	3
ポリマーコード	P-1	P-2	P-3	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1		CP-1	CP-2	P-1
添加物の種類	Al ₂ O ₃	SiO ₂	タルク	-	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	-	Al ₂ O ₃		-	-	Al ₂ O ₃
添加量(重量部)	0.1	0.1	0.1	-	0.1	0.1	-	0.1		-	-	0.1
ペレットコード	1	2	3	4	1	1	4	1		Cl	C2	1
フィルムコード	F1-1	F2-1	F3-1	F4-1	F1-2	F1-3	F4-2	F1-4		FC1-1	FC2-1	-
成形方法延伸倍率(倍)	3×3	3×3	3×3	3×3	7×0	3×3	3×3	3×3		3×3	2×3	-
厚み(μm)	16	17	15	14	30	15	14	17		20	17	-
密度(g/cm ³)	1.60	1.59	1.59	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60		1.27	1.58	-
引張弾性率(GPa)	9.5	9.0	9.3	9.7	8.5	9.4	9.5	9.8		4.2	8.5	-
引張強度(MPa)	480	400	430	480	500	450	430	450		125	50	-
伸度(%)	80	50	46	55	30	51	50	52		85	8	-
O ₂ 透過度80RH, 23℃ (cc/m ² ·day·atm)	0.45	0.46	0.47	0.43	0.45	0.47	0.45	0.48		950	1.00	-
CO ₂ 透過度80RH, 23℃ (cc/m ² ·day·atm)	2.7	2.8	2.9	2.6	2.7	2.9	2.5	2.6		5000	5.0	-
透過度90RH, 40℃ (g/m ² ·day)	5.9	6.1	6.0	5.8	5.8	5.9	6.0	5.9		250	11	-
熱収縮率(%)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1		40	<1	-
土中崩壊性	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り		有り	有り	-
備考							177/177/77			和乳酸	脆弱	7/11/11 出来ず

【0079】[実施例9] ペレット(No. 5)の一部を用い、実施例5と同様にして非晶フィルムを調製し、一方向に5倍延伸し、150℃で1分間定長熱固定して、無機物充填延伸フィルム(F5-1)を得た。無機物無添加の実施例4の延伸フィルム(F4-1)と、無機物充填の実施例9の延伸フィルム(F5-1)との表面に、それぞれ水性サインペン(登録商標ペンテル・サイン)で印字した。乾燥後、印字部をこすると、前者の字は、容易に消すことができたが、後者の方の字は、消すことが困難であった。

【0080】

【発明の効果】本発明によれば、バリアー性、耐熱性、耐熱収縮性に優れ、実用的強度を有するポリグリコール酸配向フィルムを安価に提供することができる。本発明の配向フィルムは、高強度、高弾性、ハイバリアー性、耐熱収縮性、高透明性の特徴を有しているので、それ単独で、あるいは防湿コートや防湿ラミネートを施して、各種包装材料などとして広範な分野で使用する事ができる。本発明の配向フィルムは、土中崩壊性を示すので、環境への負荷が小さなフィルムである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// B 2 9 K 67:00

B 2 9 L 7:00